

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **09-227637**(43)Date of publication of application : **02.09.1997**

(51)Int.Cl.

C08F265/06**C08F 2/44**(21)Application number : **08-057035**(71)Applicant : **mitsubishi rayon co ltd**(22)Date of filing : **21.02.1996**(72)Inventor : **yanagase akira****tone sei-ji****tokunaga hideko****(54) PRODUCTION OF METHACRYLIC RESIN****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a methacrylic resin having markedly improved water absorptivity and excellent transparency, heat resistance and solvent resistance by radical-polymerizing a mixture comprising a polymethacrylic ester and methacrylic acid in a specified ratio.

SOLUTION: A polymerizable mixture comprising 1.0-50wt.% polymethacrylic ester and 99.5-50wt.% methacrylic acid is polymerized in the presence of a radical polymerization initiator. The polymethacrylic ester is particularly desirably a polymethyl methacrylate. Its molecular weight is desirably in the range of 2,000-100,000 (in terms of a number - average molecular weight Mn as determined by gel permeation chromatography(GPC)). The polymerization is desirably performed in the bulk.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227637

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 265/06	MQM		C 0 8 F 265/06	MQM
2/44	MCS		2/44	MCS

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-57035

(22)出願日 平成8年(1996)2月21日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 刀棚 誠司

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 徳永 英子

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54)【発明の名称】 メタクリル樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れたメタクリル樹脂の製造方法を開発する。

【解決手段】 ポリメタクリル酸エステル (a) 1. 0 ~ 5 0 重量%およびメタクリル酸 (b) 9 9. 0 ~ 5 0 重量%からなる重合性材料を、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメタクリル酸エステル（a）1．0～50重量%およびメタクリル酸（b）99．0～50重量%からなる重合性材料を、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることを特徴とするメタクリル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れたメタクリル樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリメタクリル酸は、ガラス転移点が高く、耐溶剤性に優れていることが知られている。また、メタクリル酸は、（メタ）アクリル酸エステルなどとの共重合成分として用いられている。しかし、ポリメタクリル酸のホモポリマーは水溶性であり、また、メタクリル酸の共重合体、およびメタクリル酸の架橋重合体においても吸水性が高い等の問題を有している。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述したごとく状況に鑑み鋭意研究を重ねた結果、メタクリル酸とポリメタクリル酸エステルとの特定組成からなる重合性材料を、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることにより吸水性が大幅に改良され、かつ透明性、耐熱性および耐溶剤性に優れたメタクリル樹脂が得られることを見出し本発明に至った。

【0004】すなわち本発明は、ポリメタクリル酸エステル（a）1．0～50重量%およびメタクリル酸（b）99．0～50重量%からなる重合性材料を、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることを特徴とするメタクリル樹脂の製造方法にある。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるポリメタクリル酸エステル（a）としては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸メタリルなどがあげられる。これらの中でもポリメタクリル酸メチルの使用が好ましい。

【0006】また、本発明において用いられるポリメタクリル酸エステル（a）の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法により測定した数平均分子量Mnが2000～100000の範囲のものが好ましく、より好ましくは10000～70000の範囲のものである。数平均分子量Mnが小さすぎる場合には、得られるメタクリル樹脂の機械的物性を低下させる傾向が見られ、一方、数平均分子量Mnが大きすぎる場合には、メタクリル酸に均一に溶けにくくなる傾向が見られるので好ましくない。

【0007】また、本発明において用いられポリメタク

リル酸エステル（a）のタクティシティーは、特に限定はされないが、高分解能核磁気共鳴スペクトル（NMR）で求められたトリアド比（mm）が5～100%のものであり、特に75～100%のアイソタクチックポリメタクリル酸エステルが得られるメタクリル樹脂の吸水性をさらに低下させるので好ましい。

【0008】本発明で用いられる上記のポリメタクリル酸エステル（a）は、公知の方法、例えば溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法、イオン重合法などによって製造することができる。

【0009】ポリメタクリル酸エステル（a）の使用量は、ポリメタクリル酸エステル（a）とメタクリル酸（b）からなる重合性材料中1．0～50重量%、好ましくは5．0～30重量%である。使用量が少なすぎる場合には、得られた樹脂が水に溶けやすく、また多すぎる場合には、メタクリル酸に均一に溶けにくくなる傾向が見られるので好ましくない。

【0010】メタクリル酸（b）の使用量は、ポリメタクリル酸エステル（a）とメタクリル酸（b）とからなる重合性材料中99～50重量%、好ましくは95～70重量%である。使用量が少なすぎる場合には、ポリメタクリル酸エステルを均一に溶解しにくく、また、多すぎる場合には得られた樹脂が水に溶けやすい傾向が見られるので好ましくない。

【0011】本発明のメタクリル樹脂は、上記のポリメタクリル酸エステル（a）とメタクリル酸（b）とからなる重合性材料を、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることにより得ることができるが、重合は塊状重合で行うことが好ましい。なお、重合性材料の重合に当っては、本発明の目的とする物性を得るために重合前に均一溶液となるように調整しておくことが好ましい。

【0012】重合に使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば2，2′-アゾビスイソブチロニトリル、2，2′-アゾビス（2，4-ジメチルパレロニトリル）、2，2′-アゾビス（2，4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル）、2，2′-アゾビス（4-メトキシ-2，4-ジメチルパレロニトリル）、1，1′-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の有機過酸化物、また、レドックス系の重合開始剤、例えば有機過酸化物とアミン類との組み合わせも用いることができる。また、これらの開始剤を2種以上使用してもよい。

【0013】使用されるラジカル重合開始剤の量は、重合性材料100重量部に対して0．01～1重量%の範囲である。重合温度は180℃以下、好ましくは30～140℃の範囲である。

【0014】本発明においては必要により、さらに、上記の成分（a）および成分（b）に加えてアクリル酸エステルや、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート

等の多官能（メタ）アクリレートを併用することができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

【0016】【実施例1】ラジカル重合で得られた数平均分子量Mnが63000のポリメタクリル酸メチル7.5重量部とメタクリル酸30重量部とを容器に入れ攪拌した後、これに2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル）0.019重量部と1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.038重量部とを添加して溶解させた。この溶液を減圧にして脱気した後、ガスケットと2枚のステンレススチール板とにより構成され、得られる板状成形物の厚さが3mmとなるようにあらかじめ設定されたセル中に注入した。その後、45℃で24時間（第1段階重合）、次いで、120℃で2時間（第2段階重合）の重合を行って厚さ3mmの板状成形物を得た。表1に得られた板状成形物の物性の評価結果を示す。

【0017】【実施例2】攪拌機付きのガラス製のフラスコ内をアルゴン置換した後、乾燥したトルエン1064mlを入れ-78℃に冷却してからt-ブチルマグネシウムブロマイド0.02モル、メタクリル酸メチル10モルを加えて反応を開始した。そして-78℃の温度で197時間重合させた。次いで、少量の塩酸を含むメタノール溶液を添加して重合を停止させ室温に戻した後、開始剤の塩を除去するために5Cの濾紙で濾過し大量のメタノールで再沈させた。その後、重合体を回収し、60℃で真空乾燥して、数平均分子量Mnが59000、アイソタクチシティが91.9%であるポ

リメタクリル酸メチルを得た。

【0018】次いで、このアイソタクチックポリメタクリル酸メチル7.5重量部とメタクリル酸30重量部とを容器に入れ攪拌した後、これに2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル）0.019重量部と1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.038重量部とを添加して溶解させた。この溶液を減圧にして脱気した後、実施例1と同様な方法で重合させて、厚さ3mmの板状成形物を得た。表1に得られた板状成形物の物性の評価結果を示す。

【0019】【比較例1】メタクリル酸80重量部とエチレングリコールジメタクリレート0.16重量部との混合物に、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル）0.04重量部と1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.08重量部とを添加して溶解させた。次いで、この溶液を減圧にして脱気した後、実施例1と同様な方法で重合させて、厚さ3mmの板状成形物を得た。表1に得られた板状成形物の物性の評価結果を示す。

【0020】【比較例2】メタクリル酸メチル7.5重量部とメタクリル酸30重量部との混合物に、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル）0.019重量部と1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.038重量部とを添加して溶解させた。次いで、この溶液を減圧にして脱気した後、実施例1と同様な方法で重合させて、厚さ3mmの板状成形物を得た。表1に得られた板状成形物の物性の評価結果を示す。

【0021】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
耐溶剤性 ^{*1}				
メタノール	○	○	△	×
エタノール	○	○	○	△
アセトン	○	○	○	○
トルエン	○	○	○	○
平衡吸水率(%) ^{*2}	76	62	97	85
ピカット軟化温度(℃) ^{*3}	176	183	170	162
ヘイズ(%) ^{*4}	2.0	2.0	40	40

*1 板状成形物を切断して得た試験片（25mm×50mm×3mm）を溶剤中に23℃で24時間浸漬した後の状態を目視して下記の基準で評価した。

- 非常に良好
- 良好
- △ 膨潤またはクラックが発生する。
- ×

*2 ASTM D570-63に準拠して測定した。

*3 ASTM D1525に準拠して測定した。

*4 ASTM D1003に準拠して測定した（厚さ3mm）。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法により得られたメタクリル

樹脂は、透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れており、各種の用途、特に導光板等に有用に使用できる。